

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-126352

⑬ Int. Cl.

C 08 L 23/00

C 08 K 5/09

5/15

9/04

識別記号

K E T

C A M

K A R

C A M

K A W

C A M

庁内整理番号

A-7224-4J

B-6845-4J

A-6845-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)5月18日

C 08 L 23/00

K C P

K F U

C-6845-4J

B-7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ジー置換ベンジリデンソルビトール組成物

⑯ 特 願 昭62-284330

⑰ 出 願 昭62(1987)11月12日

⑱ 発 明 者 内 山 宏

大阪府枚方市星ヶ丘2丁目13番20号

⑲ 出 願 人 イーシー化学工業株式
会社

大阪府枚方市春日西町2丁目28番3号

⑳ 出 願 人 新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

外1名

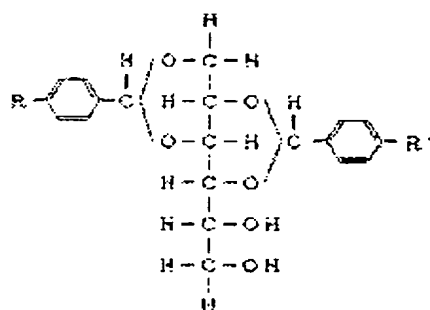
明 細 書

1 発明の名称

ジ・置換ベンジリデンソルビトール組成物

2 特許請求の範囲

1. 必須成分として、一般式



〔式中、R及びR'は、それぞれ独立して、
塩素原子、メチル基及びエチル基よりなる
基より選ばれる原子または基を表す〕

のジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末
と式



の高級脂肪酸を含有してなり、該高級脂肪酸が該
ジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末の
表面を被覆して含有されているジベンジリデンソ
ルビトール誘導体組成物。

2. ジベンジリデンソルビトール誘導体が1、
3-2,4-ジpメチルベンジリデンソルビトール
である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. ジベンジリデンソルビトール誘導体が1、
3-pメチルベンジリデン-2,4-pクロルベ
ンジリデンソルビトールである特許請求の範囲第
1項に記載の組成物。

4. ジベンジリデンソルビトール誘導体が、1、
3-pクロルベンジリデン-2,4-pメチルベ
ンジリデンソルビトールである特許請求の範囲第
1項に記載の組成物。

5. 高級脂肪酸がペヘン酸である特許請求の範
囲第1〜4項の何れかに記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はジベンジリデンソルビトール誘導体に

特園平 1-126352 (2)

透明性、非ブリード性及び無臭性の改善に添加剤として使用した場合極めて有用な、ジベンジリデンソルビトール誘導体に基づく、組成物に関する、

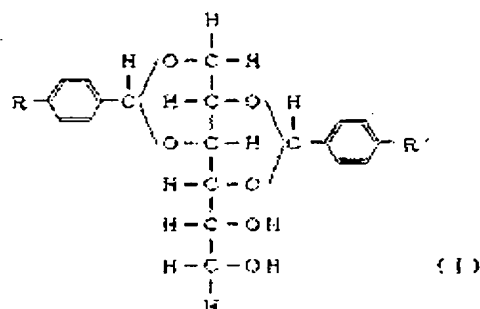
ジベンジリデンソルビトール並びにジベンジリデンソルビトール誘導体である1,3-2,4-*p*-メチルジベンジリデンソルビトール、1,3-2,4-ジ*p*-エチルジベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール等はポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン樹脂に配合することによって、それらの樹脂の成形品の透明性が改善されることは知られている（特開昭53-117044、特公昭51-5499及び米国特許第4,016,118号、米国特許第4,483,952号参照）。

上記の先行特許を改善し、より少量のジベンジリデンソルビトールの添加量により従来法と同等の透明性を与え、且つ併せて剛性及び希アリード性をも改善する技術を本発明者は先に提案した(特開昭57-21440号)。この特開昭57-

21440号では、ジベンジリザンソルビトール
の固体粉末と高級脂肪酸を含有してなり、該高級
脂肪酸がジベンジリザンソルビトール固体粉末の
表面を被覆して含有される組成物が開示されてい
る。上記特開昭57-21440号による組成
物はポリオレフィン樹脂に、添加剤として混合し
た場合、実際の市場において可成り高い採価を得
たが、ポリオレフィン樹脂の成形品が食品容器や
化粧品容器等に用いられた場合、僅かな異臭が該
成形品の需要の伸びを著しく阻害していることが
その後述節に明らかとなって来た。

本発明者は、従来技術の有した上記の諸欠点を改善すべく研究を重ねて来た結果、本願発明を完成するに至ったものである。

本發明によれば、必須成分として、一般式(1)



{式中、 R 及び R' は、それぞれ独立して、
塩素原子、メチル基及びエチル基よりなる
基より選ばれる原子または基を添す}

のジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末
と式(Ⅱ)



[表中、nは14～30軒もしくは18～22、最も好ましくは20の数を表す]

の高級脂肪酸を含有してなり、該高級脂肪酸が該ジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末の表面を被覆して含有されているジベンジリデンソ

本発明で用いられる一般式(II)のジベンジリ
 デンソルビトール誘導体としては、1,3-, 2,
 4-ジ

メ

チルベンジリデンソルビトール、1,
 3-, 2,4-ジ

エ

チルベンジリデンソルビト
 ール、1,3-

メ

チルベンジリデン-2,4-

エ

 チルベンジリデンソルビトール、1,3-

メ

 チルベンジリデン-2,4-

エ

チルベンジリデ
 ンソルビトール及び、1,3-

エ

チルベンジリ
 デン-2,4-

メ

チルベンジリデンソルビトール
 等を示すことができる。

本発明の好ましい態様においては、上記一般式 (1) において、 R 及び R' は、それぞれ独立してメチル基または塩基置換基を表す、ジベンジリデンソルビトール誘導体が用いられる。

殊に好適なジベンジリデンソルビトール誘導体は、1,3・2,4-ジ

メチルベンジリデンソルビトール、1,3・pメチルベンジリデン・2,4・pクロルベンジリデンソルビトール及び1,3・pクロルベンジリデン・2,4・pメチルベンジ

特開平1-126352 (3)

本発明で用いられる式(1)の高級脂肪酸の好ましい例は、ペヘン酸、ステアリン酸およびパルミチン酸であり、なかでもペヘン酸が最も好ましく、ステアリン酸がこれに次ぐ。

本発明の組成物において使用されるジベンジリデン誘導体の固体粉末の粒径は、特別な制限は必要でなく、粒度分布30～100メッシュのものが好適に用いられる。

本発明の組成物は、ジベンジリデン誘導体の95～50重量部、好ましくは90～50重量部に對し高級脂肪酸を5～50重量部、好ましくは10～50重量部の範囲において、両成分の合計が100重量部になる割合で含有する。

本発明の組成物は、上記割合の高級脂肪酸を含有する水性エマルジョンに上記割合のジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末を添加混練して、ジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末の表面上に高級脂肪酸の被覆層を形成させ、高級脂肪酸被覆を有するジベンジリデンソルビトール誘導体粉末を分別後、洗浄及び乾燥を行うこと

によって作ることができる。

上記方法において使用する高級脂肪酸の水性エマルジョンは、例えば、高級脂肪酸の濃度5～50重量%、好ましくは10～50重量%、の有機溶媒溶液中、界面活性剤を少量、例えば高級脂肪酸100重量部に対して1～10重量部、好ましくは2～5重量部、を用いて水中に分散させることによって容易に得ることができる。

また、ジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末の表面上に形成された高級脂肪酸の被覆の存在は、後記の実施例で詳述するように、該被覆を染料で染色して観察することによって確認することができる。

本発明の組成物が、透明性、非ブロード性及び無臭性の改善のために添加剤として使用される対象のポリオレフィン樹脂の例は、炭素数が2～6の脂肪族モノオレフィンの数平均分子量約10,000～約200,000、好ましくは約30,000～約150,000の重合体または共重合体、例えばポリプロピレン、低密度ポリエチ

レン、高密度ポリエチレン、リニヤ-ポリエチレンおよびエチレン-プロピレン共重合体等である。

本発明の組成物においては、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、ジベンジリデンソルビトール誘導体成分として0.05～1重量部、好ましくは、0.1～0.5重量部、に相當する高級脂肪酸で被覆されたジベンジリデンソルビトール誘導体が好適に使用される。

本発明の組成物は、ポリオレフィン樹脂に任意公知の混合手段で混合することによって配合することができる。また、本発明の組成物は、必要に応じて、該組成物を濃厚液で含有するポリオレフィン樹脂中のマスターバッチとしても用いることができる。

本発明の組成物においては、ジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粒子の表面が高級脂肪酸で被覆されていることが重要で、ポリオレフィン樹脂にジベンジリデンソルビトール誘導体及び高級脂肪酸を単に添加混合しても本発明の効果は

かくて、本発明の組成物は、従来技術に較べ、ポリオレフィン樹脂に配合した場合、透明性、耐ブロード性、耐性等の諸特性を何ら損はないばかりか、組合によってはこれ等諸特性を更に向上させ、同時に優れた無臭性を有し、併せて成形品内部に白点が出にくくなり且つ耐水失透性が向上するといった優れた効果を奏するものである。本発明の組成物を用いれば、ポリオレフィン樹脂の成形品、例えばフィルム、容器等において従来実現ができなかった無臭性をも上記諸特性と共に同時に満足することができるもので、ポリオレフィン成形品に對し、化粧品や食品等の分野において、更に一層広い利用分野の開拓を極めて可能としたものである。

本発明の組成物が上記の優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかでないが、前記特開昭57-21440号のジベンジリデンソルビトールの製造原料であるペンズアルデヒド及び本発明のジベンジリデンソルビトール誘導体の製造原料である

特開平1-126352 (4)

液体には臭気がある、共に精製後も不可逆的にジベンジリデンソルビトール（誘導体）に微量残留してポリオレフィン樹脂成形品の異臭の原因となり得ること及びジベンジリデンソルビトール（誘導体）がポリオレフィンの成形品の成形時にも若干分解を起こして異臭の原因となることを考え得る。本発明の組成物においては、(1)一般式(1)の特定のジベンジリデンソルビトール誘導体の固体粒子を用い、(2)該粒子を一般式(II)の特定の高級脂肪酸で被覆する、といった(1)及び(2)の要件を同時に満足することによって、原料ベンズアルデヒド類成いは分解生成したベンズアルデヒド類に基づくと推定される異臭が、ポリオレフィン樹脂成形品において顕著に減少され且つ透明性等の上記諸物性も同時に優れているといった効果が奏される。

以下に、実施例により更に詳しく本発明を説明する。部数及びパーセントの表示は特にことわりのない限り重量に基づく。なお、透明性（ヘイズ値）、耐ブリード性（ブリードアウト）及び無臭

性は次の方法によって測定した。

- (イ) ヘイズ値：ASTM D1001・597
 - (ロ) ブリードアウト：実施例3のポリオレフィン樹脂組成物を用いて射出成形を用い、射出回数100回後の流路に曇りができるか否かで判定した。
 - (ハ) 無臭性：20～25才の女子10名による官能試験を行った。即ち、午前10時頃女子10名によって試験片について異臭の有無の程度を下記5段階に評価させた：
1. 全く匂いはない
 2. 何か判らないが臭気らしいものを感じる
 3. 臭気を感じる
 4. 強い臭気を感じる
 5. 甚だ強い臭気を感じる。

実施例3の表の無臭性の欄の数値は、10名中最も多数であった評価段階の

数値で示した。

実施例 1（組成物の製造）

ベヘン酸40部とメチルアルコール120部をグラスライニングした容器に入れて加温し、60℃での湯で撹拌溶解させる。次に、ノニオン界面活性剤を1.2部添加し温水150部を徐々に加えて撹拌し乳化させる。得られた乳化液に1.3・2.4・ジ・pメチルベンジリデンソルビトール60部を入れてよく撹拌し白色の粘性乳状物を得る。これを分別し温水で洗って活性剤を除去し、乾燥して白色粉末100部を得た。

得られた生成物3gを内容100ccのガラスビーカーにとり、高級脂肪酸を染色する顕微鏡用色素ゲンケヤナバイオレットの0.1%水溶液20ccを加えて撹拌すると粉末は直ちに染色されて紫色の粘性液となり分別して乾燥すると全表面が紫色に染色された粉末をうる。

しかし表面を被覆していないジ・pメチルベンジリデンソルビトールは上記と同じ色液で処理して

を高級脂肪酸で完全に被覆して入ることがわかる。実施例 2（組成物の製造）

ベヘン酸の30部とメチルアルコール90部をグラスライニングした容器に入れて60℃に加温してステアリン酸を溶解させる。これに1部のノニオン型界面活性剤を添加し温水150部を撹拌し徐々に加えて乳化させる。得られた乳化液中に70部の1.3クロロベンジリデン2.4pメチルベンジリデンソルビトールを入れてよく撹拌し白色の粘性乳状物を得る。これを分別し温水で洗って活性剤を除去し乾燥して白色粉末100部を得る。

このようにして得られた粉末を実施例1と同様にして試験し、1.3クロロベンジリデン2.4pメチルベンジリデンソルビトールの表面を完全にベヘン酸が被覆していることを確かめられた。

実施例 3（組成物の応用）

エチレンプロピレン共重合体のランダムコーポリマー（昭和電工株式会社製ショウアロマーMG4

特開平1-126352 (5)

た組成物を下表の所定量加えブレンダーで混合した樹脂組成物を射出温度240℃で射出成形して厚さ1mmの板状の試験片を作成した。

比較のためにジ・pメチル・ベンジリデンソルビトール、1,3-εクロルベンジリデン2,4-pメチルベンジリデンソルビトールおよびペヘン酸をそれぞれ単独で使用する以外は上記と同様にして作った試験片又ジベンジリデンソルビトール誘導体又はペヘン酸を全く配合しない無添加のポリプロピレン樹脂を用いる以外は上記と同様にして作った試験片についてもヘイズ値、ブリードアウト及び無臭性について試験を行いその結果を下表にして示す。

表

	実験No.	添加剤の種類と量		物 性		
		種 類	部/樹脂100部	ヘイズ値	ブリードアウト	無臭性
本発明	1	実施例1の組成物	0.3(0.18)*	10	ナシ	1
	2	実施例2の組成物	0.3(0.21)*	10	ナシ	1
対 照	3	1,3-2,4-ジ・pメチルベンジリデンソルビトール	0.3	10	100ショットで僅かに自化	3
	4	同 上	0.18	15	同 上	3
	5	1,3-εクロルベンジリデン2,4-pメチルベンジリデンソルビトール	0.3	10	同 上	3
	6	同 上	0.21	14	同 上	3
	7	ペヘン酸	0.2	38	ナシ	1
	8	ナシ	-	38	ナシ	1

* ジベンジリデンソルビトール誘導体としての添加量(部/樹脂100部)

特開平1-126352 (6)

手 続 補 正 書 (自発)

昭和62年12月13日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第284330号

2. 発明の名称

ジ・置換ペンシリゲンソルビトール組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 イーシー化学工業株式会社
(ほか1名)

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 社
氏 名(6078)弁護士 小田島 平 吉
(ほか1名)

電 話 585-2256

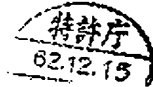
5. 補正命令の日付 な し

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。



(1) 明細書8頁下から7行に「非ブロード性」

とあるを、

「非ブロード性」

に訂正する。

(2) 同13頁下から7行に「ゲンテヤナ」

とあるを、

「ゲンテヤナ」

に訂正する。

(3) 同14頁5行に「ステアリン酸」

とあるを、

「ペヘン酸」

に訂正する。